



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 203 532 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.2002 Patentblatt 2002/19

(51) Int Cl.7: **A01N 57/20**
// (A01N57/20, 25:34)

(21) Anmeldenummer: **01115068.7**

(22) Anmeldetag: **21.06.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Dittrich, Günter, Dr.**
39104 Magdeburg (DE)
- **Müller, Bernd, Dr.**
39122 Magdeburg (DE)

(30) Priorität: **23.10.2000 DE 10052489**

(71) Anmelder: **Dr. Schirm AG**
44147 Dortmund (DE)

(74) Vertreter: **Köckeritz, Günter**
Preussag AG
Patente & Lizenzen
Karl-Wiechert-Allee 4
30625 Hannover (DE)

(72) Erfinder:
• **Hamroll, Bernd, Dr.**
39126 Magdeburg (DE)

(54) **Feste Glyphosat-Formulierung und Verfahren zur Herstellung**

(57) Die Erfindung beinhaltet eine feste Formulierung des herbiziden Wirkstoffs Glyphosat (N-Phosphonomethylglycin), die zu Sprudletabletten gepreßt wird. Die Anwendung erfolgt im landwirtschaftlich-gärtnerischem Bereich zur Abtötung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

Die erfindungsgemäße feste Formulierung besteht im wesentlichen aus der freien Glyphosat-Säure, Salzbildnem (Alkali- bzw. Ammoniumhydrogencarbonat oder -carbonat in Verbindung mit festen organischen Säu-

ren), Bioaktivatoren und Füllmitteln.

Die Mischung läßt sich zu einer geeignet dimensionierten Tablette verpressen und somit auf eine für den Kleinanwender geeignete Spritzbrühemenge pro Flächeneinheit anpassen. Beim Einwerfen in Wasser setzt sich das Glyphosat zum löslichen Salz um. Das entstehende Kohlendioxid begünstigt den raschen Zerfall der Tablette.

EP 1 203 532 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Zusammensetzung einer festen, wasserlöslichen, den Wirkstoff Glyphosat enthaltenden Formulierung zur Abtötung und/oder Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwachstum und ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Glyphosat (N-Phosphonomethylglycin) ist allseits bekannt als gut wirksames und effektives Herbizid. Es ist auch bekannt, daß Glyphosat eine wenig wasserlösliche organische Säure darstellt. Deshalb wird die Glyphosat-Säure in ihren Anwendungsformen als wasserlösliches Salz zur Anwendung gebracht.

Weit verbreitet ist die Formulierung und Anwendung von Glyphosat als Ammonium- oder Isopropylammoniumsalz (US-P 3799758 und Proc. North Cent. Weed Control Conf., 1971, 26, 64).

Auch die Herstellung und Anwendung einer wasserlöslichen natriumsalz-haltigen Glyphosatformulierung ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen (z.B. US-P 4140513).

[0003] Es gehört weiterhin zum Stand der Technik, festen Glyphosat-Salz-Formulierungen Hilfsmittel und/oder wirkungsverbessernde Komponenten zuzusetzen. Üblich sind dabei:

- Ionisch und nichtionische Tenside
- Bioaktivatoren
- Streck-, Binde- und Füllmittel
- Antibackmittel
- Entschäumer
- Dickungsmittel

[0004] (EP 220902, EP 255760, EP 378985, EP 498145, EP 448538, WO 93/25081, Monsanto Research Disclosure Nr. 27161 "Novel Glyphosate acid wet-cake powder formulation effective in control of weeds").

[0005] Handelsübliche flüssige Glyphosat-Formulierungen lassen sich in Wasser gut auf die erforderliche Anwendungskonzentration verdünnen. Nachteilig ist hier die geringe Transporteffektivität, da diese Formulierungen mehr als 50% Wasser enthalten.

[0006] Die Alternative dazu stellen feste wasserlösliche Formulierungen in Form von Granulaten, Pellets, Pasten oder sprühgetrockneten Pulvern dar. Der Nachteil bei diesen festen Formulierungen besteht in einem hohem Fertigungsaufwand, dergestalt, daß man überwiegend von einem Glyphosat wetcake oder einer slurry ausgehen muß, der nach der Homogenisierung der Komponenten unter hohem energetischem Aufwand das Wasser entzogen werden muß.

[0007] Für den Kleinanwender stellt es sich weiterhin nachteilig dar, dass er zum Einsatz auf kleinen Flächen Teilmengen abwägen muß. Dabei kann es leicht zu Dosierungsfehlern wie Über- oder Unterdosierung kommen.

[0008] Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, die o. g. Nachteile für den Kleinanwender zu vermeiden und eine gut dosierbare, rasch in Wasser lösliche, preislich günstige und somit anwenderfreundliche Zusammensetzung für eine Glyphosat-Salz-Feststoffformulierung sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu entwickeln.

5

[0009] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 6 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 2 und 3 enthalten. Demnach beinhaltet die Erfindung eine feste wasserlösliche, gärtnerisch und landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung zur Abtötung und/oder Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwachstum mit dem herbiziden Wirkstoff Glyphosat in Form seiner Salze, wobei diese mindestens folgende Bestandteile enthält:

15

- 10 - 30 Gew.% N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat),
- 12 - 52 Gew.% Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbonat,
- 10 - 20 Gew.% Zitronensäure, Oxalsäure oder Adipinsäure,
- 0,5 - 2 Gew. % wasserlösliche Cellulose,
- 8 - 12 Gew.% Alkylethersulfosuccinate, Alkyletherphosphate, ethoxylierte Fettamine und/oder ethoxylierte Fettalkohole,
- 50 - 60 Gew.% Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbonat, Ammoniumsulfat, Harnstoff,
- 0,2 - 1 Gew.% Polydimethylsiloxan und
- 1 - 5 Gew.% Polyethersiloxan.

20

25

30

35

40

45

50

55

[0010] Als salzbildende Kationen werden Natrium, Kalium und/oder Ammonium eingesetzt. Alkylethersulfosuccinate, Alkyletherphosphate, ethoxylierte Fettalkohole und/oder ethoxylierte Fettamine werden als Tenside eingesetzt. Die eingesetzten Tenside besitzen neben der oberflächenaktiven Wirkung weiterhin einen die herbizide Wirkung verstärkenden Effekt (Bioaktivatoren). Als Bioaktivatoren werden zusätzlich auch Polyethersiloxane verwendet. Alkali- und/oder Ammoniumhydrogencarbonate bzw. -carbonate in Verbindung mit den organischen Säuren Citronensäure, Oxalsäure oder Adipinsäure und wasserlösliche Cellulose werden als kohlendioxidblasenproduzierende Zerfallsbeschleuniger eingesetzt, wobei Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbonat, Harnstoff, Alkali- und/oder Ammoniumsulfat als Streck-, Binde- und/oder Füllmittel eingesetzt werden. Als Entschäumer werden Polydimethylsiloxane verwendet.

Es wurde überraschend gefunden, dass sich die homogenisierten Formulierungsbestandteile zu einer stabilen Tablette verpressen lassen und diese unter Aufsprudeln klar in Wasser löslich ist. Die Tablette läßt sich so portionieren bzw. dimensionieren, daß sie definiert die auszubringende Menge Glyphosat-Wirkstoff für 5, 10 oder 20 Liter Spritzbrühe enthält.

Die Herstellung dieser Feststoffformulierung erfolgt

nach einem besonders bevorzugtem Merkmal der Erfindung durch Verpressen der homogenisierten Formulierungsbestandteile in einer geeigneten Tablettiermaschine zu einer Sprudeltablette. Geeignet ist z.B. eine Tablettiermaschine vom Typ Korsch EK 4 für Tablettengewichte von 2 - 35 g. Die Tablettenmischung wird mit einem Druck von 70 - 80 Newton verpresst. Die resultierende Tablette (z.B. für 10 Liter Spritzbrühe) hat ein Gewicht von 6 - 7g, einen Durchmesser von 30 mm und eine Höhe von 6 - 8 mm.

[0011] Nachfolgend werden 16 Rezepturen der erfindungsgemäßen Formulierung aufgelistet, die nach der zuvor beschriebenen Technik tablettiert werden.

Beispiel 1

[0012]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
12,0 % Natriumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CF/320
57,0 % Ammoniumsulfat

Beispiel 2

[0013]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
14,0 % Natriumcarbonat
10,0 % Geropon CF/320
55,0 % Ammoniumsulfat

Beispiel 3

[0014]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
13,0 % Kaliumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CF/320
56,0 % Ammoniumsulfat

Beispiel 4

[0015]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
17,0 % Kaliumcarbonat
10,0 % Geropon CF/320
52,0 % Ammoniumsulfat

Beispiel 5

[0016]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
12,0 % Natriumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CF/320
56,0 % Harnstoff

1,0 % wasserlösliche Cellulose

Beispiel 6

5 **[0017]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
11,0 % Ammoniumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CF/320
10 **58,0 % Ammoniumsulfat**

Beispiel 7

[0018]

15

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
11,0 % Ammoniumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CFAR
20 **58,0 % Ammoniumsulfat**

Beispiel 8

[0019]

25

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
11,0 % Ammoniumhydrogencarbonat
10,0 % Rhodameen CF/15 H
25 **58,0 % Ammoniumsulfat**

30 Beispiel 9

[0020]

35

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
11,0 % Ammoniumhydrogencarbonat
10,0 % Rhodasurf D/202
35 **58,0 % Ammoniumsulfat**

Beispiel 10

40

[0021]

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
11,0 % Ammoniumhydrogencarbonat
45 10,0 % Geropon CF/320
58,0 % Natriumsulfat

Beispiel 11

50 **[0022]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
52,0 % Natriumhydrogencarbonat
10,0 % Geropon CF/320
55 **17,0 % Citronensäure-monohydrat**

Beispiel 12**[0023]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
 54,0 % Natriumhydrogencarbonat
 10,0 % Geropon CF/320
 15,0 % Oxalsäure-dihydrat

Beispiel 13**[0024]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
 53,0 % Natriumhydrogencarbonat
 10,0 % Geropon CF/320
 16,0 % Adipinsäure

Beispiel 14**[0025]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
 51,6 % Ammoniumhydrogencarbonat
 10,0 % Geropon CF/320
 17,4 % Citronensäure-monohydrat

Beispiel 15**[0026]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
 52,0 % Natriumhydrogencarbonat
 9,7 % Geropon CF/320
 17,0 % Citronensäure-monohydrat
 0,3 % Rhodorsil Antifoam 6703

Beispiel 16**[0027]**

21,0 % Glyphosat freie Säure 95%
 52,0 % Natriumhydrogencarbonat
 8,0 % Geropon CF/320
 2,0 % Break Thru S 275 DS
 17,0 % Citronensäure-monohydrat

Patentansprüche

1. Feste wasserlösliche, gärtnerisch und landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung zur Abtötung und/oder Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwachstum mit dem herbiziden Wirkstoff Glyphosat in Form seiner Salze, wobei diese

- 10 - 30 Gew.-% N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat), als herbizider Wirkstoff;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- 12 - 52 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbonat als Salzbildner, Streckmittel und Zerfallsbeschleuniger;
- 10- 20 Gew.-% Zitronensäure, Oxalsäure oder Adipinsäure als Zerfallsbeschleuniger;
- 0,5 - 2 Gew. -% wasserlösliche Cellulose als Zerfallsbeschleuniger;
- 8 - 12 Gew.-% Alkylethersulfosuccinate, Alkyletherphosphate, ethoxylierte Fettamine und/oder ethoxylierte Fettalkohole, als oberflächenaktive Stoffe und/oder Bioaktivatoren;
- 50 - 60 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbonat, Ammoniumsulfat, Harnstoff, als Binde- und/oder Füllmittel und/oder Zerfallsbeschleuniger;
- 0,2 - 1 Gew.-% Polydimethylsiloxan als Entschäumer;
- 1 - 5 Gew.-% Polyethersiloxan als oberflächen-spannungsabsenkendes Mittel

enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 18-22 %, N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat) enthält.

3. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 10 Gew.% Alkylethersulfosuccinate, Alkyletherphosphate, ethoxylierte Fettamine und/oder ethoxylierte Fettalkohole enthält.

4. Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese in Tablettenform vorliegt und unter Aufsprudeln klar in Wasser löslich ist.

5. Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tabletten derart portioniert bzw. dimensioniert sind, daß sie definiert die auszubringende Menge Glyphosat-Wirkstoff für 5, 10 oder 20 Liter einer Spritzbrühe enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, durch Mischen und homogenisieren der Rezepturbestandteile, wobei eine Mischung hergestellt wird, welche anschließend bei einem Druck von 70 - 80 Newton zu Tabletten verpresst wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 5068

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| Y | WO 92 12637 A (MONSANTO CO) 6. August 1992 (1992-08-06) * das ganze Dokument * | 1-6 | A01N57/20 //(A01N57/20, 25:34) |
| Y | WO 00 28816 A (SCHELBERGER KLAUS ;SCHNEIDER KARL HEINRICH (DE); BASF AG (DE); ERN) 25. Mai 2000 (2000-05-25) * das ganze Dokument * | 1-6 | |
| Y | EP 0 719 500 A (MONSANTO EUROPE SA) 3. Juli 1996 (1996-07-03) * das ganze Dokument * | 1-6 | |
| Y,D | EP 0 378 985 A (MONSANTO CO) 25. Juli 1990 (1990-07-25) * das ganze Dokument * | 1-6 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| | | | A01N |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort MÜNCHEN | | Abschlußdatum der Recherche 15. Oktober 2001 | Prüfer Bertrand, F |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EP FORM 1503 03 02 (P4/00)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5068

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 15-10-2001.

15-10-2001

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9212637 A | 06-08-1992 | AT 150254 T | 15-04-1997 |
| | | AU 649797 B2 | 02-06-1994 |
| | | AU 1359592 A | 27-08-1992 |
| | | DE 69218411 D1 | 24-04-1997 |
| | | DE 69218411 T2 | 28-08-1997 |
| | | DK 568635 T3 | 22-09-1997 |
| | | EP 0568635 A1 | 10-11-1993 |
| | | ES 2101088 T3 | 01-07-1997 |
| | | GR 3023798 T3 | 30-09-1997 |
| | | JP 6505256 T | 16-06-1994 |
| | | WO 9212637 A1 | 06-08-1992 |
| WO 0028816 A | 25-05-2000 | AU 1160500 A | 05-06-2000 |
| | | WO 0028816 A1 | 25-05-2000 |
| EP 0719500 A | 03-07-1996 | EP 0719500 A1 | 03-07-1996 |
| | | AU 705685 B2 | 27-05-1999 |
| | | AU 3902895 A | 11-07-1996 |
| | | DE 69411573 D1 | 13-08-1998 |
| | | ES 2120599 T3 | 01-11-1998 |
| | | US 6083875 A | 04-07-2000 |
| EP 0378985 A | 25-07-1990 | AT 139670 T | 15-07-1996 |
| | | AU 635514 B2 | 25-03-1993 |
| | | AU 4833390 A | 01-08-1990 |
| | | CA 2006816 A1 | 30-06-1990 |
| | | CN 1044206 A | 01-08-1990 |
| | | DE 68926737 D1 | 01-08-1996 |
| | | DE 68926737 T2 | 28-11-1996 |
| | | EP 0378985 A1 | 25-07-1990 |
| | | EP 0452366 A1 | 23-10-1991 |
| | | ES 2088906 T3 | 01-10-1996 |
| | | GR 3021177 T3 | 31-12-1996 |
| | | JP 2938970 B2 | 25-08-1999 |
| | | JP 4502618 T | 14-05-1992 |
| | | KR 9211035 B1 | 26-12-1992 |
| | | NZ 231897 A | 25-09-1992 |
| | | WO 9007275 A1 | 12-07-1990 |
| | | US 5656572 A | 12-08-1997 |
| | | US 5872078 A | 16-02-1999 |
| | | US 6228807 B1 | 08-05-2001 |
| | | ZA 8909965 A | 27-11-1991 |

EPD FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82